

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-222138

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-033031

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 10.02.2000

(72)Inventor : AOKI KATSUTOSHI
FUKUSHIMA YOSHIHIRO
KANAMARU YUTAKA
AKIYAMA KOJI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner having excellent low temperature fixing property, offset resistance, blocking resistance and pulverizing property which can maintain excellent electrification quantity for a long period without causing contamination on a photoreceptor.

SOLUTION: The electrophotographic toner contains a binder resin essentially comprising a crystalline polyester and an amorphous polyester and/or amorphous polyester polyamide. The crystalline polyester is a resin having 85 to 150° C softening point obtained by condensation polymerization of an alcohol component containing ≥80 mol% of 2-6C diols and a carboxylic acid component containing ≥80 mol% of fumaric acid. The amorphous polyester and/or amorphous polyester polyamide is a resin obtained by condensation polymerization of monomers containing ≥50 wt.% of aromatic compounds. The weight ratio of the crystalline polyester to the amorphous polyester and/or amorphous polyester polyamide [crystalline polyester/(amorphous polyester and/or amorphous polyester polyamide)] ranges from 1/99 to 50/50.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3310253

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



6 2 0 0 1 0 5 6 0 0 0 1 2 2 2 1 3 8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-222138

(P2001-222138A)

(43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

| | | | |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
| G 0 3 G 9/087 | | G 0 3 G 9/08 | 3 6 5 2 H 0 0 5 |
| 9/08 | 3 6 5 | | 3 3 1 |

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-33031(P2000-33031)

(22) 出願日 平成12年2月10日 (2000.2.10)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 青木 克敏

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 福嶋 善弘

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び粉碎性のいずれにも優れ、かつ感光体汚染を生じることなく、長期にわたって優れた帯電量を維持することができる電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】 結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドとを主成分とする結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであって、前記結晶性ポリエステルが炭素数2～6のジオールを80モル％以上含有したアルコール成分とフマル酸を80モル％以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる、軟化点が85～150℃の樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドが芳香族化合物を50重量％以上含有した単体を縮重合させて得られる樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドに対する前記結晶性ポリエステルの重量比〔結晶性ポリエステル／（非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミド）〕が1／99～50／50である電子写真用トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドとを主成分とする結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであつて、前記結晶性ポリエステルが炭素数 2～6 のジオールを 80 モル％以上含有したアルコール成分とフマル酸を 80 モル％以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる、軟化点が 85～150℃の樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドが芳香族化合物を 50 重量％以上含有した単量体を縮重合させて得られる樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドに対する前記結晶性ポリエステルの重量比〔結晶性ポリエステル／（非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミド）〕が 1/99～50/50 である電子写真用トナー。

【請求項 2】 結晶性ポリエステルが 3 価以上の多価アルコール及び 3 価以上の多価カルボン酸化合物からなる群より選ばれた 3 価以上の単量体を 0.1～30 モル％含有した単量体を縮重合させて得られる樹脂である請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 非晶質ポリエステルの軟化点が 70～180℃、ガラス転移点が 45～80℃である請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 結晶性ポリエステルの軟化点よりも、融点が 10℃以上低いワックスの少なくとも 1 種をさらに含有してなる請求項 1～3 いずれか記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられる電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】トナー像の定着法として広く採用されているヒートロール定着方式は、他の定着法より高速で堅牢な定着像が得られ、エネルギー効率がよく、溶剤等の揮発による環境への害が少ない等の点で優れているものの、トナー像が定着ロールやベルトに直接接触するため、オフセット現象が生じやすいという欠点がある。

【0003】一方、省エネルギー化の観点からは、定着器の温度が使用温度に達するまでの待ち時間を短くするとともに、より低温でのトナー定着が望まれている。そこで、結着樹脂等のガラス転移点を下げたり、低分子量成分を多くしたり、可塑剤等を用いる方法が試みられているが、トナーが保存時あるいは現像機内で凝集固結する、いわゆるブロッキングを生じることがある。

【0004】そこで、定着温度を低くする方法として、結着樹脂として結晶性ポリエステルを含有したトナーが知られている。例えば、特公昭 62-39428 号公報

2

には、酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を 50 モル％以上含有した結晶性ポリエステルと酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を 60 モル％以上含有した非晶質ポリエステルとからなる結着樹脂を含有したトナーが開示されているが、両者のポリエステルの基本骨格が同じ場合には、トナー製造時の混練りの際に樹脂が互いに相溶してしまい、結晶性ポリエステルのガラス転移点を保持しにくくなる。また特公平 5-442032 号公報には、軟化点が 50～100℃の結晶性ポリエステルと高軟化点の結晶性ポリエステルとを含有したトナーも開示されているが、やはり両者のポリエステルの基本骨格が同じ場合には、前記と同様の理由で低融点側のポリエステルの軟化点が粉碎性または保存安定性に悪影響を及ぼす。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び粉碎性のいづれにも優れ、かつ感光体汚染を生じることなく、長期にわたって優れた帯電量を維持することができる電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドとを主成分とする結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーであつて、前記結晶性ポリエステルが炭素数 2～6 のジオールを 80 モル％以上含有したアルコール成分とフマル酸を 80 モル％以上含有したカルボン酸成分とを縮重合させて得られる、軟化点が 85～150℃の樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドが芳香族化合物を 50 重量％以上含有した単量体を縮重合させて得られる樹脂であり、前記非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドに対する前記結晶性ポリエステルの重量比〔結晶性ポリエステル／（非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミド）〕が 1/99～50/50 である電子写真用トナーに関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用トナーは、結晶性ポリエステル（樹脂 A）と非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミド（樹脂 B）とを主成分とする結着樹脂を含有してなる。結着樹脂中の、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドの総量は、50～100 重量％が好ましく、80～100 重量％がより好ましく、100 重量％が特に好ましい。

【0008】樹脂 A としての結晶性ポリエステルは、2 価以上の多価アルコールからなるアルコール成分と、2 価以上の多価カルボン酸化合物からなるカルボン酸成分とを含有した単量体を用いて得られるが、樹脂の軟化点及び結晶性の観点から、アルコール成分には、炭素数 2

3

～6のジオールを80モル%以上、好ましくは90～100モル%含有したものを、カルボン酸成分にはフマル酸を80モル%以上、好ましくは85～100モル%含有したものを用いる。炭素数2～6のジオールとしては、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール等が挙げられ、これらの中では α , ω -直鎖アルキレングリコールが好ましく、1, 4-ブタンジオールがより好ましい。

【0009】炭素数2～6のジオール以外に用いられてもよい2価の多価アルコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、水添ビスフェノールA等が挙げられ、これらの中では、炭素数7～20の脂肪族系ジオール、それらの縮合物及び炭素数2～6のジオールの縮合物が好ましい。

【0010】3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられ、これらの中では樹脂の軟化点及び結晶性の観点からグリセリンが好ましい。

【0011】また、フマル酸以外に用いられてもよい、好ましい2価の多価カルボン酸化合物は、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、もしくはドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸及びこれらの酸の無水物、アルキル（炭素数1～3）エステル等の誘導体等である。

【0012】3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロ

4

メリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル（炭素数1～3）エステル等の誘導体等が挙げられ、これらの中では樹脂の軟化点及び結晶性の観点からトリメリット酸及びその誘導体が好ましい。

【0013】本発明では、結晶性ポリエステルとして非線状のポリエステルを形成するため、3価以上の多価アルコール及び3価以上の多価カルボン酸化合物からなる群より選ばれた3価以上の単量体を、0.1～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、より好ましくは1～10モル%含有した単量体が望ましい。

【0014】アルコール成分とカルボン酸成分は、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、150～250℃の温度で反応させること等により縮重合させることができる。具体的には、樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法を用いてもよい。

【0015】なお、本発明において、「結晶性」とは、軟化点とDSCによる融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点/ピーク温度）が0.9以上1.1未満、好ましくは0.98～1.05であることをいい、また「非晶質」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比（軟化点/ピーク温度）が1.1～4.0、好ましくは1.5～3.0であることをいう。

【0016】結晶性ポリエステルの軟化点は、好ましくは85～150℃、より好ましくは100～140℃であり、融解熱の最大ピーク温度は、好ましくは77～150℃、より好ましくは90～140℃である。

【0017】結晶性ポリエステルのテトラヒドロフラン可溶分の数平均分子量は、耐ブロッキング性及び溶融粘度の観点から、500～6000が好ましく、500～5000がより好ましい。

【0018】なお、結晶性ポリエステル樹脂が2種以上の樹脂からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した結晶性ポリエステルであるのが望ましい。

【0019】樹脂Bとしては、非晶質ポリエステル及び/又は非晶質ポリエステルポリアミドが用いられるが、本発明では、定着性の観点から、非晶質ポリエステルが好ましい。

【0020】樹脂Bとしての非晶質ポリエステルは、公知の多価アルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分を含有した単量体を用いて得られる。

【0021】多価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン（2.2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2.2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールAのアルキレン（炭素数2～3）オキサ

5

イド（平均付加モル数1～10）付加物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン（炭素数2～3）オキサイド（平均付加モル数1～10）付加物等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

【0022】また、多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1～8）エステル等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

【0023】また、非晶質ポリエステルポリアミドは、前記の多価アルコール成分及び多価カルボン酸成分に加えてさらに、アミド成分を形成するために、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン、6-アミノカプロン酸、ε-カプロラクタム等のアミノカルボン酸類、プロパノールアミン等のアミノアルコール等が用いられ、これらの中ではヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムが好ましい。

【0024】非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステルポリアミドも、結晶性ポリエステルと同様に製造することができる。

【0025】本発明では、非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステルポリアミドの単量体として、芳香族化合物を50重量%以上、好ましくは60～95重量%含有したものを用いる。これにより、樹脂Aの結晶性ポリエステルと樹脂Bの非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドの基本骨格が異なるため、トナー製造時の混練りの際にも、樹脂Aと樹脂Bとが互いに相溶することなく、樹脂Aの結晶性ポリエステルの特性を維持することができる。

【0026】非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステルポリアミドの原料モノマーとして好ましい芳香族化合物としては、トリメリット酸及びその誘導体、イソフタル酸、テレフタル酸及びそれらの誘導体、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0027】非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステルポリアミドの軟化点は70～180℃、融解熱の最大ピーク温度は50～85℃、ガラス転移点は45～80℃、クロロホルム不溶分率は0～50重量%であることが、それぞれ好ましい。なお、非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドが2種以上の樹脂

6

からなる場合は、その少なくとも1種、好ましくはそのいずれもが以上に説明した物性を有する非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドであるのが望ましいが、定着性と耐ブロッキング性の両立の点からは、軟化点が95～180℃、ガラス転移点が50～80℃の樹脂（樹脂a）と、軟化点が70～125℃、ガラス転移点が45～60℃の樹脂（樹脂b）の混合物が好ましく、その配合比率（樹脂a／樹脂b）は、重量比で、50／50～95／5が好ましい。

【0028】非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミドに対する前記結晶性ポリエステルの重量比〔結晶性ポリエステル／（非晶質ポリエステル及び／又は非晶質ポリエステルポリアミド）〕は、最低定着温度の観点から、1／99以上、ホットオフセット防止の観点から、50／50以下であり、好ましくは5／95～40／60、特に好ましくは10／90～30／70である。なお、結晶性ポリエステル、非晶質ポリエステル及び非晶質ポリエステルポリアミドは、それぞれ単独の樹脂であってもよく、2種以上の樹脂の混合物であってもよい。

【0029】さらに、本発明のトナーには、ワックスが含有されていることが好ましい。ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロブッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス、エステル系ワックス等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して含有されていてもよく、またこれらのなかでは、結着樹脂との相溶性の観点から、カルナウバワックス、ポリプロピレンワックス及びフィッシュアトロブッシュが好ましい。

【0030】ワックスの融点は、結晶性ポリエステルの軟化点（ただし、2種以上の結晶性ポリエステルが含有される場合は、最も低い軟化点を有する結晶性ポリエステルの軟化点）よりも10℃以上、好ましくは10～50℃低いことが望ましく、その含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましい。

【0031】さらに、本発明の電子写真用トナーには、着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【0032】着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合し

7

て用いることができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1～10重量部が好ましい。

【0033】本発明のトナーは、混練粉碎法等により得られる粉碎トナーが好ましく、例えば、結着樹脂、着色剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級して製造することができる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて流動性向上剤等を添加してもよい。このようにして得られるトナーの重量平均粒子径は、好ましくは3～15 μ mである。

【0034】本発明の電子写真用トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用される。

【0035】

【実施例】〔軟化点〕高化式フローテスター（（株）島津製作所製、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6 $^{\circ}$ C/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするとときh/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0036】〔融解熱の最大ピーク温度及びガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて200 $^{\circ}$ Cまで昇温し、その温度から降温速度10 $^{\circ}$ C/分で0 $^{\circ}$ Cまで冷却したサンプルを昇温速度10 $^{\circ}$ C/分で測定し、融解熱の最大ピーク温度を求める。また、ガラス転移点は、前記測定でガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分から、ピークの頂点まで、最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0037】〔テトラヒドロフラン可溶分の数平均分子

8

量〕ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定する（試料濃度：0.5重量%、溶離液：テトラヒドロフラン、流量：1ml/分、温度：40 $^{\circ}$ C、カラム：GMHLX/G3000HXL（東ソー（株）製）、標準試料：単分散ポリスチレン）。なお、試料には樹脂粉末40mgとテトラヒドロフラン10mlを20ml容のサンプル管に入れ、ボールミルにて室温にて3時間攪拌後、メンブランフィルター（東洋濾紙（株）製、0.2 μ m孔径）で濾過して調製したものを用いる。

【0038】〔クロロホルム不溶分率〕100cc容のふた付きガラス瓶に樹脂粉末5g、ラジオリイト「#700」5g（昭和化学工業（株）製）及びクロロホルム100mlを入れ、ボールミルにて25 $^{\circ}$ Cで5時間攪拌した後、ラジオリイト5gを均一に敷き詰めた濾紙（東洋濾紙（株）製、No.2）で加圧濾過する。濾紙上の固形物をクロロホルム100mlで2回洗浄し、乾燥させた後、以下の式に従い不溶分率を算出する。

【0039】不溶分率（重量%）＝（濾紙上の固形物の重量－ラジオリイト10g）／5g \times 100

【0040】〔ワックスの融点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて昇温速度10 $^{\circ}$ C/分で測定した際に得られる吸熱ピークの頂点の温度とする。

【0041】樹脂製造例1

表1に示す原料を、窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160 $^{\circ}$ Cで5時間反応させた後、200 $^{\circ}$ Cに昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。得られた樹脂A～K（結晶性ポリエステル）の軟化点、融解熱の最大ピーク温度及びテトラヒドロフラン可溶分の数平均分子量を表1に示す。

【0042】

【表1】

| | 樹脂A | 樹脂B | 樹脂C | 樹脂D | 樹脂E | 樹脂F | 樹脂G | 樹脂H | 樹脂I | 樹脂J | 樹脂K |
|------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| エチレングリコール | | | | 124 10 | | | | | 161 13 | | |
| 1,4-ブタンジオール | 2070 100 | | 1800 100 | 1620 90 | 1800 100 | 1924 95.2 | 1924 95 | 1701 90 | | 1530 85 | |
| 1,6-ヘキサンジオール | | 2382 100 | | | | | 133 5 | | 2055 87 | | 2382 100 |
| 1,8-オクタンジオール | | | | | | | | | | 438 15 | |
| 水添ビスフェノールA | | | | | | | | 504 10 | | | |
| グリセリン | | | | | | 92 4.8 | | | | | |
| フタル酸 | 2535 93.5 | 2204 100 | 1972 81 | 2204 93.5 | 2088 88.6 | 2688 100 | 2480 93.5 | 2509 100 | 2320 100 | 2320 97.8 | |
| コハク酸 | | | | | 118 4.9 | | | | | | 2360 100 |
| 無水トリメリット酸 | 291 6.5 | | 768 19 | 253 6.5 | 254 6.5 | | 285 6.5 | | | 127 2.2 | |
| ヘキサメチレン | 4.9g | 4.6g | 4.5g | 4.2g | 4.3g | 4.7g | 4.8g | 4.7g | 4.5g | 4.4g | 4.7g |
| 軟化点(℃) | 127.3 | 94.9 | 104.0 | 114.3 | 115.7 | 128.8 | 130.8 | 123.4 | 106.8 | 122.3 | 72.4 |
| 融解熱の最大ピーク温度(℃) | 123.0 | 91.7 | 99.9 | 110.8 | 115.8 | 125.8 | 125.2 | 122.1 | 103.2 | 120.5 | 68.3 |
| アクリル酸の可溶成分の平均分子量 | 705 | 1230 | 635 | 951 | 676 | 589 | 765 | 880 | 986 | 667 | 4120 |

注) 特に記載のない限り、使用量は上段がg、下段がg又はアルコール成分中のモル分率%を示す。

【0043】樹脂製造例2

表2に示す原料及び酸化ジブチル錫4gを、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、220℃で8時間反応させた後、8.3kPaにて所定の軟化点に達するまでさらに反応させた。得られた樹脂a～k(非晶質ポリエステル)の軟化点、融

解熱の最大ピーク温度、ガラス転移点、原料中の芳香族化合物の含有率及びクロロホルム不溶分率を表2に示す。

【0044】

【表2】

| | 樹脂a | 樹脂b | 樹脂c | 樹脂d | 樹脂e | 樹脂f | 樹脂g | 樹脂h | 樹脂i | 樹脂j | 樹脂k |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| BPA-PO ¹⁾ | 2000 47.1 | 1400 36.8 | | 2000 46.0 | 2800 72.7 | 1400 36.8 | 2000 59.7 | 1600 36.8 | 2000 48.3 | 2000 46.0 | |
| BPA-EO ¹⁾ | 800 18.8 | 1300 34.2 | | 800 18.4 | | 1300 34.2 | 400 11.9 | 1450 33.3 | 800 18.4 | 800 18.3 | |
| エチレングリコール | | | 250 6.0 | | | | | | | | 400 10.3 |
| 1,6-ヘキサンジオール | | | 1200 28.6 | | | | | | | | |
| 水添ビスフェノールA | | | | | | | | | | | 1400 35.9 |
| フタル酸 | 600 14.1 | | 2000 47.6 | 400 9.2 | 400 10.4 | | 400 11.9 | 500 11.5 | 880 21.3 | 400 9.2 | 800 20.5 |
| 無水トリメリット酸 | 500 11.8 | | | | | | 300 9.0 | | 100 2.4 | | |
| フタル酸 | | 700 18.4 | | 600 13.8 | 650 16.9 | 700 18.4 | | | | 600 13.8 | 900 23.1 |
| 無水トリメリット酸 | 350 8.2 | 400 10.5 | 750 17.9 | 550 12.6 | | 400 10.5 | 250 7.5 | 800 18.4 | 360 8.7 | 550 12.6 | 400 10.3 |
| 軟化点(℃) | 150 | 145 | 140 | 100 | 92.3 | 150 | 150 | 120 | 140 | 100 | 130 |
| 融解熱の最大ピーク温度(℃) | 88.0 | 84.3 | 70.6 | 62.1 | 54.5 | 65.0 | 65.0 | 66.5 | 70.1 | 62.4 | 65.9 |
| ガラス転移点(℃) | 62.3 | 60.6 | 67.1 | 58.5 | 50.5 | 60.6 | 61.0 | 63.0 | 67.0 | 58.5 | 62.1 |
| 芳香族化合物の含有率(重量%) | 88.2 | 81.5 | 65.5 | 86.2 | 83.1 | 81.5 | 91.0 | 100.0 | 96.7 | 87.1 | 30.8 |
| クロロホルム不溶分率(重量%) | 34 | 28 | 12 | 0 | 0 | 26 | 33 | 1 | 7 | 0 | 0 |

1) ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物(平均付加モル数: 2.2モル)

2) ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(平均付加モル数: 2.2モル)

注) 特に記載のない限り、使用量は上段がg、下段が重量比を示す。

11

【0045】実施例1～15及び比較例1～4

結着樹脂として表3に示す結着樹脂の合計100重量部、カーボンブラック「モーガルL」（キャボットコーポレーション社製）5重量部、ポリプロピレンワックス「ビスコール550P」（三洋化成社製、融点：120℃）2重量部及び荷電制御剤「T-77」（保土谷化学工業社製）1重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合した後、二軸押出機により熔融混練した。得られた熔融混練物を、高速ジェットミル粉碎分級機「IDS-2型」（日本ニューマティック社製）を用いて、重量平均粒径が8 μ mとなるよう、粉碎、分級した。その際の粉碎性を以下の評価基準に従って評価した。結果を表4に示す。

【0046】〔粉碎性の評価基準〕

○：全く問題なく重量平均粒径8 μ mの粉体が得られる。

12

×：粉碎途中に融着が生じ、連続粉碎が出来ない。

【0047】得られた粉体100重量部に疎水性シリカ「R-972」（日本アエロジル社製）0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを得た。

【0048】実施例16～18

結着樹脂として表3に示す結着樹脂の合計100重量部を、またポリプロピレンワックスの代わりに、実施例16、17では、カルナウバワックス「カルナバワックス」（加藤洋行社輸入、融点：83.6℃）を、実施例18ではフィッシャートロップッシュ「サゾールワックスSP-105」（サゾール社製、融点：105℃）2重量部を、それぞれ用いた以外は、実施例1と同様にし、粉碎性を評価し、トナーを得た。

【0049】

【表3】

| | 樹脂及びその使用量（重量部） | | |
|-------|----------------|----------------------|--------|
| 実施例1 | 樹脂A/10 | 樹脂a/60 | 樹脂d/30 |
| 実施例2 | 樹脂B/20 | 樹脂a/60 | 樹脂e/20 |
| 実施例3 | 樹脂C/20 | 樹脂b/60 | 樹脂d/20 |
| 実施例4 | 樹脂D/30 | 樹脂a/50 | 樹脂e/20 |
| 実施例5 | 樹脂E/40 | 樹脂c/40 | 樹脂d/20 |
| 実施例6 | 樹脂F/30 | 樹脂a/50 | 樹脂e/20 |
| 実施例7 | 樹脂G/15 | 樹脂a/50 | 樹脂e/35 |
| 実施例8 | 樹脂H/20 | 樹脂a/60 | 樹脂d/20 |
| 実施例9 | 樹脂I/25 | 樹脂a/50 | 樹脂d/25 |
| 実施例10 | 樹脂J/20 | 樹脂a/60 | 樹脂d/20 |
| 実施例11 | 樹脂E/15：樹脂F/15 | 樹脂a/50 | 樹脂d/20 |
| 実施例12 | 樹脂A/15 | 樹脂b/55：樹脂c/15：樹脂d/15 | |
| 実施例13 | 樹脂A/10 | 樹脂f/90 | |
| 実施例14 | 樹脂I/10 | 樹脂f/90 | |
| 実施例15 | 樹脂I/10 | 樹脂g/90 | |
| 実施例16 | 樹脂I/10 | 樹脂f/90 | |
| 実施例17 | 樹脂I/10 | 樹脂f/70 | 樹脂j/20 |
| 実施例18 | 樹脂I/10 | 樹脂f/70 | 樹脂j/20 |
| 比較例1 | 樹脂A/70 | 樹脂a/30 | |
| 比較例2 | 樹脂E/40 | 樹脂k/60 | |
| 比較例3 | 樹脂K/10 | 樹脂g/90 | |
| 比較例4 | —— | 樹脂a/60 | 樹脂d/40 |

【0050】試験例1

トナー4重量部に対し、平均粒子径90 μ mのシリコンコートフェライトキャリア（関東電化工業社製）96重量部を混合して現像剤とした。ついで複写機「AR-5

05」（シャープ社製）を改造した装置（印字枚数：50枚/分）に、得られた現像剤を実装し、定着ローラーの温度を90℃から240℃へと順次上昇させながら、画像出しを行い、下記方法により最低定着温度及びホッ

13

トオフセット発生温度を測定した。結果を表4に示す。

【0051】(1) 最低定着温度

500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで、定着機を通して定着された画像を5往復こすり、こする前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率(こすり後/こすり前)が最初に70%を越える定着ローラーの温度を最低定着温度とする。

【0052】(2) ホットオフセット発生温度

各温度で画像出しを行った後、続けて白紙の転写紙を同様の条件下で定着ローラーに送り、該白紙にトナー汚れが最初に生じる定着ローラーの温度をホットオフセット発生温度とする。

【0053】試験例2

100ml容のガラス瓶にトナー10gを入れ、下記の環境条件下で24時間放置し、以下の評価基準に従って、耐ブロッキング性を評価した。結果を表4に示す。

条件A：温度50℃、相対湿度50%

条件B：温度50℃、相対湿度90%

14

【0054】〔評価基準〕

○：いずれの条件下でも全くブロッキングが見られない。

△：条件Bのときのみブロッキングが見られる。

×：いずれの条件下でもブロッキングが見られる。

【0055】試験例3

トナー4重量部に対し、平均粒子径90μmのシリコンコートフェライトキャリア(関東電化工業社製)96重量部を混合して現像剤とした。ついで複写機「AR-505」(シャープ社製)を改造した装置(印字枚数：50枚/分)に、得られた現像剤を実装し、黒化率5%のA4相当の原稿を30万枚連続印刷した。連続印刷の際、1000枚印刷後(印刷初期)と連続印刷終了後(耐刷後)に少量のトナーをサンプリングし、「q/mメーター」(エッピング社製)にてトナーの帯電量を測定するとともに、連続印刷終了後の感光体汚染を目視にて判断した。結果を表4に示す。

【0056】

〔表4〕

| | 粉碎性 | 最低定着温度(℃) | ホットオフセット発生温度(℃) | 耐ブロッキング性 | 帯電量(μC/g) | | 感光体汚染 |
|-------|-----|-----------|-----------------|----------|-----------|-------|-------|
| | | | | | 印刷初期 | 耐刷後 | |
| 実施例1 | ○ | 160 | 240< | ○ | -22.3 | -19.8 | なし |
| 実施例2 | ○ | 140 | 240< | △ | -23.5 | -20.1 | なし |
| 実施例3 | ○ | 130 | 240< | ○ | -23.1 | -20.5 | なし |
| 実施例4 | ○ | 130 | 240< | ○ | -23.0 | -20.5 | なし |
| 実施例5 | ○ | 120 | 240< | ○ | -22.5 | -19.5 | なし |
| 実施例6 | ○ | 130 | 240< | ○ | -22.6 | -19.5 | なし |
| 実施例7 | ○ | 140 | 240< | ○ | -23.1 | -19.9 | なし |
| 実施例8 | ○ | 150 | 240< | △ | -23.3 | -20.4 | なし |
| 実施例9 | ○ | 140 | 240< | ○ | -22.9 | -20.3 | なし |
| 実施例10 | ○ | 160 | 240< | ○ | -21.9 | -19.5 | なし |
| 実施例11 | ○ | 150 | 240< | ○ | -22.0 | -19.4 | なし |
| 実施例12 | ○ | 160 | 240< | ○ | -23.3 | -20.2 | なし |
| 実施例13 | ○ | 160 | 240< | ○ | -22.5 | -19.4 | なし |
| 実施例14 | ○ | 160 | 240< | ○ | -23.3 | -19.9 | なし |
| 実施例15 | ○ | 160 | 240< | ○ | -23.4 | -20.1 | なし |
| 実施例16 | ○ | 140 | 240< | ○ | -22.0 | -19.8 | なし |
| 実施例17 | ○ | 120 | 240< | ○ | -22.2 | -20.0 | なし |
| 実施例18 | ○ | 120 | 240< | ○ | -23.5 | -20.4 | なし |
| 比較例1 | × | 140 | 160 | ○ | -16.5 | -14.0 | なし |
| 比較例2 | ○ | 140 | 180 | × | -18.5 | -11.1 | 汚染発生 |
| 比較例3 | × | 130 | 190 | × | -17.2 | -9.3 | なし |
| 比較例4 | ○ | 180 | 240< | ○ | -23.3 | -20.1 | なし |

注)「240<」とは、240℃でもオフセットが発生しないことを意味する。

【0057】以上の結果から、実施例1～18のトナーは、最低定着温度が低く、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のいずれにも優れており、かつ感光体汚染を生

じることなく耐刷後も優れた帯電性を維持できることが分かる。これに対して、結晶性ポリエステルを多量に含有した比較例1のトナーは、粉碎性が悪化し、また溶融

15

混練時の粘度が低く、荷電制御剤の分散不良が生じて十分な帯電量が得られず、使用した単量体中の芳香族化合物の含有量が少ない非晶質ポリエステルを含有した比較例2のトナーは、樹脂同士の相溶性が高く、結晶性ポリエステルの一部が非晶化してしまうため、耐ブロッキング性に欠け、感光体上にフィルミングが発生する。また、結晶性ポリエステルの軟化点が低い比較例3のトナーは、キャリア汚染は見られないものの、耐ブロッキング性及び粉碎性が悪化し、耐刷後の帯電量の低下も著し

16

く、結晶性ポリエステルを含有せず、2種の非晶質ポリエステルを含有した比較例4のトナーは、低温定着性に欠ける。

【0058】

【発明の効果】本発明により、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び粉碎性のいずれにも優れ、かつ感光体汚染を生じることなく、長期にわたって優れた帯電量を維持することができる電子写真用トナーを提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 金丸 豊

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 秋山 孝治

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA09 CA13
CA14 DA06 DA10 EA03 EA07